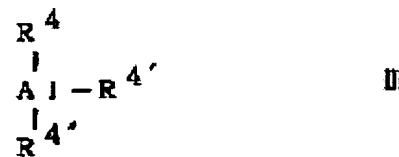
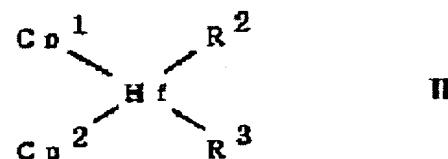
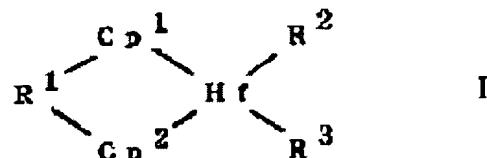


## PRODUCTION OF ETHYLENE/ alpha-OLEFIN COPOLYMER

Patent number: JP6298824  
 Publication date: 1994-10-25  
 Inventor: HASEGAWA AYAKI; others: 03  
 Applicant: TOSOH CORP  
 Classification:  
 - international: C08F4/642; C08F4/647; C08F10/00  
 - european:  
 Application number: JP19930257074 19931014  
 Priority number(s):

## Abstract of JP6298824

PURPOSE: To efficiently produce an ethylene/alpha-olefin copolymer at a high temp. by using a polymn. catalyst comprising a specific metallocene compd., an ionizing ionic compd., and an organoaluminum compd.  
 CONSTITUTION: A polymn. catalyst is prep'd. by combining a metallocene compd. consisting of a hafnium compd. of formula I or II (wherein Cp<sub>1</sub> and Cp<sub>2</sub> are each cyclopentadienyl, etc.; R<sub>1</sub> is a lower alkylene group, a dialkylsilicon group, etc.; and R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> are each H, halogen, etc.) [e.g. bis(cyclopentadienyl)hafnium dichloride], an ionizing ionic compd. which can convert the metallocene compd. into a cationic metallocene compd. [e.g. (n-butyl)ammonium tetrakis(p-tolyl) borate], and an organoaluminum compd. (e.g. triethylaluminum). The catalyst is used to copolymerize ethylene with an alpha-olefin at 120 deg.C or higher to produce a copolymer.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平6-298824**

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 8 F 4/642  
4/647  
10/00

識別記号 M F G  
府内整理番号 9053-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平5-257074  
(22)出願日 平成5年(1993)10月14日  
(31)優先権主張番号 特願平5-32008  
(32)優先日 平5(1993)2月22日  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003300  
東ソー株式会社  
山口県新南陽市開成町4560番地  
(72)発明者 長谷川 彩樹  
三重県四日市市別名3丁目4-1  
(72)発明者 曾根 誠  
三重県三重郡菰野町菰野2529  
(72)発明者 安田 彼佐美  
三重県三重郡菰野町大羽根園吳竹町10-4  
(72)発明者 矢野 明広  
三重県四日市市別名3丁目4-1

(54)【発明の名称】 エチレン/α-オレフィン共重合体の製造方法

(57)【要約】

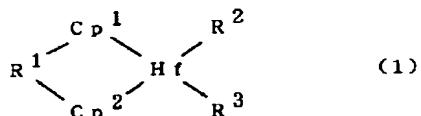
【目的】 高温下において効率よくエチレン/α-オレフィン共重合体を製造する方法を提供する。

【構成】 a) メタロセン化合物、b) イオン化イオン性化合物及びc) 有機アルミニウム化合物を構成成分とするオレフィン重合用触媒を用いて、エチレン及び炭素数3以上のα-オレフィンを共重合するエチレン/α-オレフィン共重合体の製造方法において、b) イオン化イオン性化合物として上記a) メタロセン化合物をカチオン性のメタロセン化合物にしうる化合物であり、かつ生成したカチオン性のメタロセン化合物とは反応しない化合物を用い、120℃以上の重合温度下で重合を行なうことを特徴とするエチレン/α-オレフィン共重合体の製造方法。

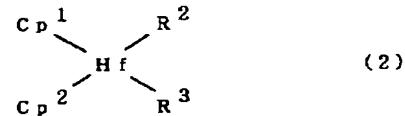
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) メタロセン化合物、b) イオン化イオン性化合物及びc) 有機アルミニウム化合物を構成成分とするオレフィン重合用触媒を用いて、エチレン及び炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンを共重合するエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法において、a) メタロセン化合物として下記一般式(1)又は(2)

## 【化1】



## 【化2】



(式中、 $Cp^1$ 、 $Cp^2$ は各々独立してシクロペントジエニル基又は置換シクロペントジエニル基であり、 $R^1$ は低級アルキレン基、置換アルキレン基、ジアルキルシリコン基、ジアルキルゲルマニウム基、アルキルホスフィン基又はアルキルアミン基であり、 $R^1$ は $Cp^1$ 及び $Cp^2$ を架橋するように作用しており、 $R^2$ 、 $R^3$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~12の炭化水素基、アルコキシ基又はアリーロキシ基である)で示されるハフニウム化合物を用い、b) イオン化イオン性化合物として上記a) メタロセン化合物をカチオン性のメタロセン化合物にしうる化合物であり、かつ生成したカチオン性のメタロセン化合物とは反応しない化合物を用い、c) 有機アルミニウム化合物として下記一般式

## (3)

## 【化3】



(式中、 $R^4$ 、 $R^4'$ 、 $R^4''$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アミド基、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基であり、かつ少なくとも1つはアルキル基である)で示される化合物を用い、120℃以上の重合温度下で重合を行なうことを特徴とするエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、メタロセン化合物、有機アルミニウム化合物及びイオン化イオン性化合物を構成成分とするオレフィン重合用触媒を用いたエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】エチレン又は一般的の $\alpha$ -オレフィンを低

圧チーグラー法によって重合する方法は当該技術分野では公知である。この目的のために使用される触媒は、周期表第1A属から第3A属元素の有機金属化合物又は水素化物と混合した遷移金属(周期表第3B属から第2B属元素)の化合物から、懸濁液又は溶液中で操作して、あるいは溶媒又は希釈剤の不在下に操作することにより一般に調製されている。

【0003】ところで、上記触媒の他に、最近オレフィンの重合において活性のある特殊な種類の触媒が開発されており、その触媒としてチタン、ジルコニウム又はハフニウム(周期表第4B属)等の金属のシクロペントジエニル誘導体とアルミノキサンとを組み合わせたものが知られている(例えば、J. Boor著「チーグラー・ナッタ触媒および重合」Academic Press, New York (1979)あるいはH. Sinn及びW. Kaminsky著 Adv. Organomet. Chem. 18 99 (1980))。そして、これらの触媒は、触媒活性が高いという利点と立体規則性オレフィン重合体を生成する能力を有するものである。

【0004】しかし、これらの触媒を大規模に産業上使用することを妨げてきた主たる原因是、基本的にはアルミノキサンを再現性ある形態で合成することが困難であり、そのため適切な再現特性を備えた触媒ならびに重合体類を調製することが困難である点と、アルモキサンは高価であるにもかかわらず、充分な活性を得るために遷移金属化合物に対するアルモキサンの使用比率を著しく高くしなければならないという点であった。

【0005】そこで、この欠点を解決するために、特開平3-207704号公報にはメタロセン化合物とイオン化イオン性化合物を反応させることにより製造したイオン性メタロセン化合物を触媒として用いることが提案されている。また、再公表特許92-1723号公報には、ハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物とを反応せしめ、更に反応物にイオン化イオン性化合物を接触させてなる触媒系を用いた $\alpha$ -オレフィンの重合方法が記載されており、このような触媒系がオレフィン重合触媒として有利に使用されることが開示されている。しかしながら、これらの触媒を用いて高温下でエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合を行なった場合、生成する共重合体は分子量が低いという問題があった。

【0006】更に、特開平60-217209号公報等には、メタロセン化合物としてハフニウム化合物を触媒の構成成分として用いることにより、高分子量であるオレフィン重合体を製造し得ることが開示されている。しかしながら、この触媒をエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合において用いた場合、同じ配位子を保持するジルコニウム化合物を用いた触媒と比較して活性がかなり劣り、共重合体の製造効率の点で問題があった。

## 【0007】

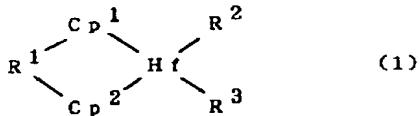
【発明が解決しようとする課題】本発明はこの課題を解決するためになされたものであり、その目的は高温下において効率よくエチレン／ $\alpha$ -オレフィン共重合体を製造する方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、特定のイオン性メタロセン触媒を用いて重合温度120°C以上でエチレンと $\alpha$ -オレフィンを共重合することにより、高活性でエチレン／ $\alpha$ -オレフィン共重合体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、a) メタロセン化合物、b) イオン化イオン性化合物及びc) 有機アルミニウム化合物を構成成分とするオレフィン重合用触媒を用いて、エチレン及び炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンを共重合するエチレン／ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法において、a) メタロセン化合物として下記一般式(1)又は(2)

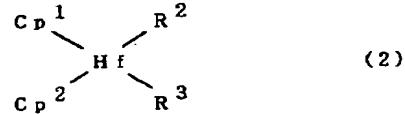
## 【0009】

## 【化4】



## 【0010】

## 【化5】



【0011】(式中、Cp<sup>1</sup>、Cp<sup>2</sup>は各々独立してシクロペントジエニル基又は置換シクロペントジエニル基であり、R<sup>1</sup>は低級アルキレン基、置換アルキレン基、ジアルキルシリコン基、ジアルキルゲルマニウム基、アルキルホスフィン基又はアルキルアミン基であり、R<sup>1</sup>はCp<sup>1</sup>及びCp<sup>2</sup>を架橋するように作用しており、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基又はアリーロキシ基である)で示されるハフニウム化合物を用い、b) イオン化イオン性化合物として上記a) メタロセン化合物をカチオン性のメタロセン化合物にしうる化合物であり、かつ生成したカチオン性のメタロセン化合物とは反応しない化合物を用い、c) 有機アルミニウム化合物として下記一般式(3)

## 【0012】

## 【化6】



【0013】(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>4'</sup>、R<sup>4''</sup>は各々独立し

て水素原子、ハロゲン原子、アミド基、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基であり、かつ少なくとも1つはアルキル基である)で示される化合物を用い、120°C以上の重合温度下で重合を行なうことを特徴とするエチレン／ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法である。

【0014】本発明で用いられるa) メタロセン化合物は一般式(1)又は(2)で示されるハフニウム化合物であり、その具体的な化合物としては、ビス(シクロペントジエニル)ハフニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペントジエニル)ハフニウムジクロライド、ビス(ブチルシクロペントジエニル)ハフニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロライド、ジメチルシリルビス(2,4,5-トリメチルシクロペントジエニル)ハフニウムジクロライド、ジメチルシリルビス(3-メチルシクロペントジエニル)ハフニウムジクロライド、ジメチルシリルビス(4-t-ブチル, 2-メチルシクロペントジエニル)ハフニウムジクロライド、ジエチルシリルビス(2,4,5-トリメチルシクロペントジエニル)ハフニウムジクロライド、ジエチルシリルビス(3-メチルシクロペントジエニル)ハフニウムジクロライド、ジメチルシリルビス(4-t-ブチル, 2-メチルシクロペントジエニル)ハフニウムジクロライド、ジエチルシリルビス(2,4-ジメチルシクロペントジエニル)ハフニウムジクロライド、ジエチルシリルビス(3-メチルシクロペントジエニル)ハフニウムジクロライド、ジエチルシリルビス(4-t-ブチル, 2-メチルシクロペントジエニル)ハフニウムジクロライド、イソプロピル(シクロペントジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペントジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(シクロペントジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロライド、イソプロピル(シクロペントジエニル)(2,7-ジt-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペントジエニル)(2,7-ジt-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(シクロペントジエニル)(2,7-ジt-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロライド、イソプロピリデンビス(シクロペントジエニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルメチレンビス(シクロペントジエニル)ハフニウムジクロライド、メチルフェニルメチレンビス(シクロペントジエニル)ハフニウムジクロライド、イソプロピリデンビス(シクロペントジエニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルメチレンビス(シクロペントジエニル)ハフニウムジクロライド、メチルフェニルメチレンビス(シクロペントジエニル)ハフニウムジクロライド、イソプロピリデンビス(インデニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルメチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロライド、メチルフェニルメチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロライド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0015】また、本発明において用いられるb) イオン化イオン性化合物は上記a) メタロセン化合物をカチ

オン性のメタロセン化合物にしうる化合物であり、かつ生成したカチオン性のメタロセン化合物とは反応しない化合物であり、具体的にはトリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（p-トトリル）ボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（m-トトリル）ボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（2, 4-ジメチルフェニル）ボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（3, 5-ジメチルフェニル）ボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（p-トトリル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（m-トトリル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（2, 4-ジメチルフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（3, 5-ジメチルフェニル）ボレート、N, N-ジメチルカルベニウムテトラキス（p-トトリル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（m-トトリル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（2, 4-ジメチルフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（3, 5-ジメチルフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トロピリウムテトラキス（p-トトリル）ボレート、トロピリウムテトラキス（m-トトリル）ボレート、トロピリウムテトラキス（2, 4-ジメチルフェニル）ボレート、トロピリウムテトラキス（3, 5-ジメチルフェニル）ボレート、トロピリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、リチウムテトラキス（p-トトリル）ボレート、リチウムテトラキス（m-トトリル）ボレート、リチウムテトラキス（2, 4-ジメチルフェニル）ボレート、リチウムテトラキス（3, 5-ジメチルフェニル）ボレート、リチウムテトラフルオロボレート、ナトリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ナトリウムテトラキス（フェニル）ボレート、ナトリウムテトラキス（p-トトリル）ボレート、ナトリウムテトラキス（m-トトリル）ボレート、リチウムテトラキス（2, 4-ジメチルフェニル）ボレート、ナトリウムテトラキス（3, 5-ジメチルフェニル）ボレート、ナトリウムテトラフルオロボレート、カリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、カリウムテトラキス（フェニル）ボレート、カリウムテトラキス（p-トトリル）ボレート、ナトリウムテトラキス（m-トトリル）ボレート、カリウムテトラキス（2, 4-ジメチルフェニル）ボレート、カリウムテトラキス（3, 5-ジメチルフェニル）ボレート、カリウムテトラフルオロボレートなどのホウ素化合物、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（p-トトリル）

ル) アルミニネート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (m-トトリル) アルミニネート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミニネート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミニネート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミニネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (p-トトリル) アルミニネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (m-トトリル) アルミニネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミニネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミニネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミニネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (p-トトリル) アルミニネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (m-トトリル) アルミニネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミニネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミニネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミニネート、リチウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミニネート、リチウムテトラキス (フェニル) アルミニネート、リチウムテトラキス (p-トトリル) アルミニネート、リチウムテトラキス (m-トトリル) アルミニネート、リチウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミニネート、リチウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミニネート、リチウムテトラフルオロアルミニネート、ナトリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミニネート、ナトリウムテトラキス (フェニル) アルミニネート、ナトリウムテトラキス (p-トトリル) アルミニネート、ナトリウムテトラキス (m-トトリル) アルミニネート、リチウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミニネート、ナトリウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミニネート、ナトリウムテトラフルオロアルミニネート、カリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミニネート、カリウムテトラキス (フェニル) アルミニネート、カリウムテトラキス (p-トトリル) アルミニネート、ナトリウムテトラキス (m-トトリル) アルミニネート、カリウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミニネート、カリウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミニネート、カリウムテトラフルオロアルミニネートなどのアルミニウム化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0016】更に、本発明において用いられるc)有機アルミニウム化合物は一般式(3)で示される化合物であり、これらの具体的な化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、イソプロピルアルミニウムジクロライド、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、トリ(1-ブチル)アルミニウム、ジ(1-ブチル)アルミニウムクロライド、1-ブチルアルミニウムジクロライド、トリアミルアルミニウム、ジアミルアルミニウムクロライド、アミルアルミニウムジクロライド等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0017】本発明において、上記のa)メタロセン化合物、b)イオン化イオン性化合物及びc)有機アルミニウム化合物から触媒を調製する方法としては、例えば、これら化合物を不活性な溶媒下で混合する方法が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0018】また、用いるb)イオン化イオン性化合物の量はa)メタロセン化合物に対して0.1~100倍mol程度用いられ、特に0.5~30倍mol程度とすることが好ましい。

【0019】更に、c)有機アルミニウム化合物の量は特に限定されないが、好ましくはa)メタロセン化合物に対して1~10000倍mol程度用いられる。

【0020】本発明において用いられる炭素数3以上のα-オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン又はスチレン等を挙げることができるが、これらに限定されることなく、これらの1種を用いても2種以上混合して用いてもよい。

【0021】重合方法としては、溶媒を用いた溶液重合法と公知の手段である高温高圧法等が挙げられる。

【0022】溶液重合法としては、重合条件は以下のように挙げられる。重合温度は120℃以上であれば特に限定されないが、120~300℃が好ましい。また、重合時の圧力についても特に限定されないが、大気圧~200kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。

【0023】高圧法としては、重合条件は以下のように挙げられる。重合温度は120℃以上であれば特に限定されないが、120~300℃が好ましい。また、重合時の圧力についても特に限定されないが、500~3500kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0025】なお、重合操作、反応及び溶媒精製は、すべて不活性ガス雰囲気下で行った。また反応に用いた溶媒等は、すべて予め公知の方法で精製、乾燥及び/又は

脱酸素を行ったものを用い、反応に用いた化合物は、公知の方法により合成、同定したものを用いた。

【0026】更に、実施例で得られたエチレン/α-オレフィン共重合体は、グルパーキューションクロマトグラフィー(GPC)(WATERS社製150C型)を用い、カラムとしてTSK-GEL GMHHR-H(S)(東ソー(株)製)、溶離液としてo-ジクロロベンゼンを用い、測定温度140℃、測定濃度7mgサンプル/10ml、o-ジクロロベンゼンの条件下で測定した。

【0027】実施例1

溶媒として脂肪族系炭化水素(IPソルベント1620(出光石油化学社製))600mlを1l反応器に加え、これにヘキセン20mlを加え、反応器の温度を150℃に設定した。そして、この反応器にエチレン圧20kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンを導入した。

【0028】一方、別の容器においてエチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロライド1μmolをトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(アルミニウム20wt%)をアルミニウム当り250μmol加えて1時間攪拌した。次に、この混合物を、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート2μmolをトルエン2mlに溶解した溶液に加え10分間攪拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に導入した。

【0029】混合物を反応器に導入した後、反応器を150℃に保持したまま1500rpmで1時間攪拌し、反応生成物を得、更に、この得られた反応生成物を真空中、100℃で6時間乾燥したところ、31gのエチレン/ヘキセン共重合体が得られた。得られた共重合体の重量平均分子量(Mw)などの測定結果を表1に示す。

【0030】比較例1

エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロライドの代わりにエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライドを用いた以外は実施例1と同様の方法により共重合体を得た。その結果を表1に示す。

【0031】実施例2

重合温度を170℃にした以外は実施例1と同様の方法により共重合体を得た。その結果を表1に示す。

【0032】比較例2

重合温度を170℃にした以外は比較例1と同様の方法により共重合体を得た。その結果を表1に示す。

【0033】実施例3

エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロライドの代わりにビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライドを用いた以外は実施例1と同様の方法により共重合体を得た。その結果を表1に示す。

【0034】比較例3

ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライドの代わりにビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム

ジクロライドを用いた以外は実施例3と同様の方法により共重合体を得た。その結果を表1に示す。

【0035】実施例4

ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライドの代わりにイソプロピリデン(フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライドを用いた以外は実施例3と同様の方法により共重合体を得た。その結果を表1に示す。

【0036】比較例4

ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライドの代わりにイソプロピリデン(フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドを用いた以外は実施例3と同様の方法により共重合体を得た。その結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

重合条件				收量 (g)	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	融点 (°C)
使用メタロセン化合物	温度 (°C)	ヘキセン (ml)	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )				
実施例1 Et(inden) <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>	150	20	20	31	64400	2.5	102, 120
実施例2 Et(inden) <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>	170	20	20	17	38500	2.6	107, 121
比較例1 Et(inden) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	150	20	20	40	20400	2.2	124
比較例2 Et(inden) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	170	20	20	28	16500	2.0	124
実施例3 Cp <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>	150	20	20	18	57300	2.2	122
比較例3 Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	150	20	20	24	14200	1.9	126
実施例4 iPr(Cp)(Flu)HfCl <sub>2</sub>	150	20	20	4	170000	3.2	79, 119
比較例4 iPr(Cp)(Flu)ZrCl <sub>2</sub>	150	20	20	6	40000	2.5	118, 125

## 【0038】実施例5

本例においては、高温高圧重合用に装備された反応器を用いて重合を行った。エチレン、ヘキセンを連続的反応器内に圧入し、全圧を 950 kg/cm<sup>2</sup>に、ヘキセン濃度を 34.0 モル%になるように設定した。そして、この反応器を 1500 rpm で攪拌した。

## 【0039】一方、別の容器においてエチレンビス(イ

ンデニル)ハフニウムジクロライドのトルエン溶液に、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液をアルミニウムがジルコニウム当り 250 倍モルになるように加えた。さらに、そこに N, N-ジメチルアリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液をホウ素がジルコニウム当り 2 倍モルになるように加え、触媒を得た。

【0040】その後、得られた触媒溶液を反応器へ連続的に供給し、反応器の温度を180℃になるように設定して重合を行った。その結果を表2に示す。

【0041】実施例6

重合温度を175℃ならびにヘキセン濃度を36.0モル%にした以外は実施例5と同様の方法で重合を行った。その結果を表2に示す。

【0042】実施例7

重合温度を165℃ならびにヘキセン濃度を35.0モル%にした以外は実施例5と同様の方法で重合を行つ

た。その結果を表2に示す。

【0043】比較例5

エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロライドの代わりにエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライドを用い、重合温度を155℃ならびにヘキセン濃度を32.0モル%にした以外は実施例5と同様の方法で重合を行った。その結果を表2に示す。

【0044】

【表2】

	重合温度 (°C)	錯体	B化合物	A1化合物	Zr/B/A1 (モル比)	Zr触媒濃度 (μmol)	触媒溶液供給速度 (cc/時間)
実施例5	180	H-1	B-1	i-Bu <sub>3</sub> A1	1/2/250	650	165
実施例6	175	H-1	B-1	i-Bu <sub>3</sub> A1	1/2/250	650	290
実施例7	165	H-1	B-1	i-Bu <sub>3</sub> A1	1/2/250	650	180
比較例5	165	Z-1	B-1	i-Bu <sub>3</sub> A1	1/2/250	650	290

	1-ヘキセン (mol %)	エチレン圧 (kg/cm <sup>2</sup> )	生産性 (kg/hr)	M <sub>w</sub> (*10 <sup>-4</sup> )	MFR (g/10分)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	融点 (°C)
実施例5	34.0	950	12.3	7.2	3.3	0.919	116
実施例6	36.0	950	10.9	10.2	1.2	0.907	95, 114
実施例7	35.0	950	11.0	10.5	1.1	0.912	98, 114
比較例5	32.0	950	26.2	3.7	70.0	0.932	124

## 【0045】

【発明の効果】 上述のハフニウム金属含有イオン性メタロセン触媒を用い、かつ重合温度120°C以上の重合条件においてエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合を行うと、触媒の活性は著しく優れ、効率的に共重合体を製造することができる。

H-1: Et(linde)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>  
 Z-1: Et(linde)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>  
 B-1: [Ph(Me)<sub>2</sub>NH]<sub>2</sub>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

## 【手続補正書】

【提出日】平成6年2月18日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

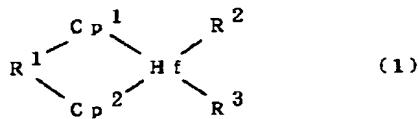
【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

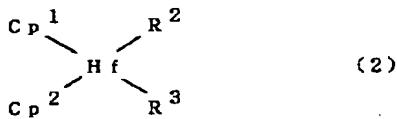
## 【補正内容】

【請求項1】 a) メタロセン化合物、b) イオン化イオン性化合物及びc) 有機アルミニウム化合物を構成成分とするオレフィン重合用触媒を用いて、エチレン及び炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンを共重合するエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法において、a) メタロセン化合物として下記一般式(1)又は(2)

## 【化1】



## 【化2】



(式中、 $Cp^1$ 、 $Cp^2$ は各々独立して置換又は非置換のシクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレン基であり、 $R^1$ は置換又は非置換のアルキレン基、ジアルキルシランジイル基、ジアルキルゲルマンジイル基、アルキルホスフィンジイル基又はアルキリミノ基であり、 $R^1$ は $Cp^1$ 及び $Cp^2$ を架橋するように作用しており、 $R^2$ 、 $R^3$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~12の炭化水素基、アルコキシ基又はアリーロキシ基である)で示されるハフニウム化合物を用い、b) イオン化イオン性化合物として上記a) メタロセン化合物をカチオン性のメタロセン化合物にしうる化合物であり、かつ生成したカチオン性のメタロセン化合物とは反応しない化合物を用い、c) 有機アルミニウム化合物として下記一般式(3)

## 【化3】



(式中、 $R^4$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{4''}$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基であり、かつ少なくとも1つはアルキル基である)で示される化合物を用い、120°C以上の重合温度下で重合を行なうことを特徴とするエチレン/ $\alpha$ -

オレフィン共重合体の製造方法。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0003】ところで、上記触媒の他に、最近オレフィンの重合において活性のある特殊な種類の触媒が開発されており、その触媒としてチタン、ジルコニウム又はハフニウム(周期表第4B属)等の金属のシクロペンタジエニル誘導体とアルミニオキサンとを組み合わせたものが知られている(例えば、J. B o o r著「チーグラー・ナッタ触媒および重合」Academic Press, New York (1979)あるいはH. S i n n及びW. K a m i n s k y著Adv. Organomet. Chem. 1899 (1980))。そして、これらの触媒は、触媒活性が高いという利点と立体規則性オレフィン重合体を生成する能力を有するものである。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0004】しかし、これらの触媒を大規模に産業上使用することを妨げてきた主たる原因是、基本的にはアルミニオキサンを再現性ある形態で合成することが困難であり、そのため適切な再現特性を備えた触媒ならびに重合体類を調製することが困難である点と、アルミニオキサンは高価であるにもかかわらず、充分な活性を得るために遷移金属化合物に対するアルミニオキサンの使用比率を著しく高くしなければならないという点であった。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0005】そこで、この欠点を解決するために、特開平3-207704号公報にはメタロセン化合物とイオン化イオン性化合物を反応させることにより製造したイオン性メタロセン化合物を触媒として用いることが提案されている。また、WO92-1723号公報には、ハロゲン化メタロセン化合物と有機金属化合物とを反応せしめ、更に反応物にイオン化イオン性化合物を接触させてなる触媒系を用いた $\alpha$ -オレフィンの重合方法が記載されており、このような触媒系がオレフィン重合触媒として有利に使用されることが開示されている。しかしながら、これらの触媒を用いて高温下でエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合を行なった場合、生成する共重合体は

分子量が低いという問題があった。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】(式中、 $Cp^1$ 、 $Cp^2$ は各々独立して置換又は非置換のシクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基であり、 $R^1$ は置換又は非置換のアルキレン基、ジアルキルシランジイル基、ジアルキルゲルマンジイル基、アルキルホスフィンジイル基又はアルキルイミノ基であり、 $R^1$ は $Cp^1$ 及び $Cp^2$ を架橋するように作用しており、 $R^2$ 、 $R^3$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基又はアリーロキシ基である)で示されるハフニウム化合物を用い、b)イオン化イオン性化合物として上記a)メタロセン化合物をカチオン性のメタロセン化合物にしうる化合物であり、かつ生成したカチオン性のメタロセン化合物とは反応しない化合物を用い、c)有機アルミニウム化合物として下記一般式(3)

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】(式中、 $R^4$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{4''}$ は各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基であり、かつ少なくとも1つはアルキル基である)で示される化合物を用い、120℃以上の重合温度下で重合を行なうことを特徴とするエチレン/α-オレフィン共重合体の製造方法である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】本発明で用いられるa)メタロセン化合物は一般式(1)又は(2)で示されるハフニウム化合物であり、その具体的な化合物としては、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス(3-メチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ジメチルシランジイルビス(4-t-ブチル、2-メチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ジエチルシランジイルビス(2,4,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ハ

フニウムジクロライド、ジエチルシランジイルビス

(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ジエチルシランジイルビス(3-メチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ジエチルシランジイルビス(4-t-ブチル、2-メチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、イソブロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロライド、イソブロピリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロライド、メチルフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)

(2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)ハフニウムジクロライド、イソブロピリデンビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルメチレンビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、メチルフェニルメチレンビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、イソブロピリデン(シクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、イソブロピリデンビス(インデニル)ハフニウムジクロライド、ジフェニルメチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロライド、メチルフェニルメチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロライド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】また、本発明において用いられるb)イオン化イオン性化合物は上記a)メタロセン化合物をカチオン性のメタロセン化合物にしうる化合物であり、かつ生成したカチオン性のメタロセン化合物とは反応しない化合物であり、具体的にはトリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(p-トリル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(m-トリル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアミリニウムテトラキス(p-トリル)ボレート、N,N-ジメチルアミリニウムテトラキス(m-トリ

ル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (p-トリル) ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (m-トリル) ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トロピリウムテトラキス (p-トリル) ボレート、トロピリウムテトラキス (m-トリル) ボレート、トロピリウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) ボレート、トロピリウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) ボレート、トロピリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、リチウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、リチウムテトラキス (フェニル) ボレート、リチウムテトラキス (p-トリル) ボレート、リチウムテトラキス (m-トリル) ボレート、リチウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) ボレート、リチウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) ボレート、リチウムテトラフルオロボレート、ナトリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ナトリウムテトラキス (フェニル) ボレート、ナトリウムテトラキス (p-トリル) ボレート、ナトリウムテトラキス (m-トリル) ボレート、ナトリウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) ボレート、ナトリウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) ボレート、ナトリウムテトラフルオロボレート、カリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、カリウムテトラキス (フェニル) ボレート、カリウムテトラキス (p-トリル) ボレート、カリウムテトラキス (m-トリル) ボレート、カリウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) ボレート、カリウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) ボレート、カリウムテトラフルオロボレートなどのホウ素化合物、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミネート、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (3, 5-ジ

メチルフェニル) アルミネート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、トロピリウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、トロピリウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、トロピリウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、トロピリウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミネート、トロピリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、リチウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、リチウムテトラキス (フェニル) アルミネート、リチウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、リチウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、リチウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、リチウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミネート、リチウムテトラフルオロアルミネート、ナトリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、ナトリウムテトラキス (フェニル) アルミネート、ナトリウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、ナトリウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、ナトリウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、ナトリウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミネート、ナトリウムテトラフルオロアルミネート、カリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、カリウムテトラキス (フェニル) アルミネート、カリウムテトラキス (p-トリル) アルミネート、カリウムテトラキス (m-トリル) アルミネート、カリウムテトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) アルミネート、カリウムテトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) アルミネート、カリウムテトラフルオロアルミネートなどのアルミニウム化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。

## 【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【0027】実施例1

溶媒として脂肪族系炭化水素 (IPソルベント1620 (出光石油化学社製)) 600mlを11反応器に加え、これにヘキセン20mlを加え、反応器の温度を150℃に設定した。そして、この反応器に圧力が20kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンを供給した。

## 【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】一方、別の容器においてエチレンビス(イソデニル)ハフニウムジクロライド $1\text{ }\mu\text{mol}$ をトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(トリイソブチルアルミニウム20wt%)をアルミニウム換算で $250\text{ }\mu\text{mol}$ 加えて1時間攪拌した。次に、この混合物を、N、N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート $2\text{ }\mu\text{mol}$ をトルエン $2\text{ mL}$ に溶解した溶液に加え10分間攪拌し、ここで得られた混合物を窒素圧で前記反応器に導入した。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】混合物を反応器に導入した後、反応器を150°Cに保持したまま1500rpmで1時間攪拌し、共重合反応を行わせ、得られた反応生成物を真空中、100°Cで6時間乾燥したところ、31gのエチレン/ヘ

キセン共重合体が得られた。得られた共重合体の重量平均分子量( $M_w$ )などの測定結果を表1に示す。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】一方、別の容器においてエチレンビス(イソデニル)ハフニウムジクロライドのトルエン溶液に、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液をアルミニウムがハフニウム当り250倍モルになるように加えた。さらに、そこにN、N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液をホウ素がハフニウム当り2倍モルになるように加え、触媒溶液を得た。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】

【表2】

	重合温度 (°C)	クロロセン B化合物	A1化合物	ノブチル/B/A1 (モル比)	ノブチル媒濃度 (μm o l/l)	触媒溶液供給速度 (cc/時間)
実施例5	180	H-1	B-1	i-Bu <sub>3</sub> A1	1/2/250	650
実施例6	175	H-1	B-1	i-Bu <sub>3</sub> A1	1/2/250	650
実施例7	165	H-1	B-1	i-Bu <sub>3</sub> A1	1/2/250	650
比較例5	165	Z-1	B-1	i-Bu <sub>3</sub> A1	1/2/250	650

	1-ヘキセン (m o l %)	エチレン圧 (kg/cm <sup>2</sup> )	生産性 (kg/hr)	M <sub>W</sub> (×10 <sup>4</sup> )	MFR (g/10分)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	融点 (°C)
実施例5	34.0	950	12.3	7.2	3.3	0.919	116
実施例6	36.0	950	10.9	10.2	1.2	0.907	95, 114
実施例7	35.0	950	11.0	10.5	1.1	0.912	98, 114
比較例5	32.0	950	26.2	3.7	70.0	0.932	124

H-1: Et (inde) <sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>Z-1: Et (inde) <sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>B-1: [Ph(Me)<sub>2</sub>NH]<sub>2</sub>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]